

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-154522

(43)Date of publication of application : 08.06.1999

(51)Int.Cl.

H01M 8/02  
H01M 8/10

(21)Application number : 09-338121

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 21.11.1997

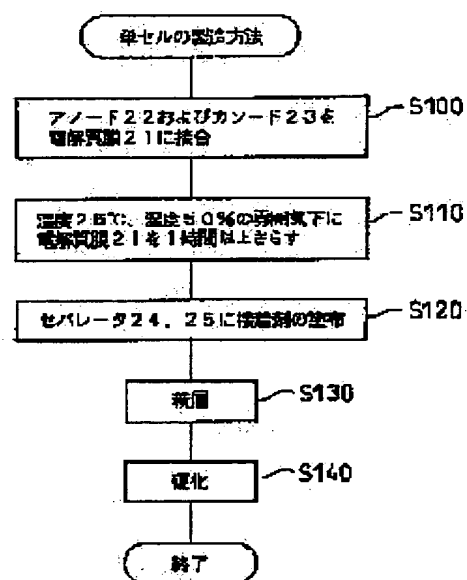
(72)Inventor : MIZUNO SEIJI

## (54) MANUFACTURE OF FUEL CELL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To manufacture a fuel cell excellent in gas sealing reliability by enhancing the bonding strength of adhesive to a solid-state high molecular electrolytic film.

**SOLUTION:** A bonded body bonded by catching an electrolytic film by an anode and a cathode is exposed in an atmosphere having a temperature of 25°C and a humidity of 50% for more than one hour (S100). Then, separators are prepared and an adhesive is applied to the areas of the separators corresponding to joining parts to the electrolytic film (S120). The adhesive is a rubber denaturalization adhesive and is characterized by an elastic modulus of not more than 10 MPa and a hardness (durometer A) of not more than 90. Thereafter, the separators are laminated on the electrolytic film and are cured (S130, 140). By the use of the process S110, the moisture content rate  $\lambda$  of the electrolytic film is not more than a value of four and the bonding strength by the adhesive to the electrolytic film becomes high.



\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]In a manufacturing method of a fuel cell which adheres to a frame an electrolyte layer which consists of solid polyelectrolyte membrane, and manufactures a fuel cell, A manufacturing method of a fuel cell changing water content (molar fraction of H<sub>2</sub>O) of said solid polyelectrolyte membrane into four or less state, and pasting up said solid polyelectrolyte membrane and said frame using adhesives.

[Claim 2]A manufacturing method of a fuel cell in which it is a manufacturing method of the fuel cell according to claim 1, and said adhesives are what an elastic modulus after hardening becomes below 10 [MPa].

[Claim 3]A manufacturing method of a fuel cell in which it is a manufacturing method of the fuel cell according to claim 1 or 2, and said adhesives are that from which hardness (the durometer A) after hardening becomes 90 or less.

[Claim 4]In a manufacturing method of a fuel cell which adheres to a frame an electrolyte layer which consists of solid polyelectrolyte membrane, and manufactures a fuel cell, A manufacturing method of a fuel cell preparing adhesives with which an elastic modulus after hardening becomes below 10 [MPa], and pasting up said solid polyelectrolyte membrane and said frame using said adhesives.

[Claim 5]In a manufacturing method of a fuel cell which adheres to a frame an electrolyte layer which consists of solid polyelectrolyte membrane, and manufactures a fuel cell, A manufacturing method of a fuel cell preparing adhesives with which hardness (the durometer A) after hardening becomes 90 or less, and pasting up said solid polyelectrolyte membrane and said frame using said adhesives.

[Claim 6]A manufacturing method of a fuel cell which is a manufacturing method of a fuel cell given in either of the claims 1 thru/or 5, and is a separator with which said frame pinches a gas diffusion electrode provided with said solid polyelectrolyte membrane.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing method of the fuel cell which adheres the electrolyte layer which consists of solid polyelectrolyte membrane to frames, such as a separator, and manufactures a fuel cell.

[0002]

[Description of the Prior Art]The fuel cell is known as a device which changes into electrical energy directly the energy which fuel has. The general gestalt of a fuel cell arranges the electrode of a couple across an electrolyte layer, and supplies the oxidizing gas which contains oxygen in the electrode (cathode) of another side for the fuel gas which contains hydrogen in one electrode (anode). In the fuel cell of such composition, electromotive force is acquired according to the electrochemical reaction which occurs on two poles. In such a fuel cell, when the fuel gas and oxidizing gas which are supplied to each electrode were mixed, the problem to which generation efficiency falls occurred. Therefore, in a fuel cell, it is required to prevent mixing with fuel gas and oxidizing gas.

[0003]A polymer electrolyte fuel cell is a fuel cell provided with solid polyelectrolyte membrane as an electrolyte layer. This polymer electrolyte fuel cell makes the single cell the basic unit. Usually, the stack structure which laminated this single cell is taken.

the gas diffusion electrode of two sheets pinching solid polyelectrolyte membrane (hereafter, also when it is only called an electrolyte membrane, solid polyelectrolyte membrane is put), and forming sandwich structure in a single cell, -- this sandwich structure -- gas -- the separator [ \*\*\*\* / un-] is pinching further. The electrolyte membrane has also played the role which separates the fuel gas supplied and oxidizing gas.

It prevents gas mixing a separator between the adjoining single cells.

Therefore, in the polymer electrolyte fuel cell, the gas-seal nature of the electrode was secured

by joining between an electrolyte membrane and separators with adhesives by the periphery of each single cell for the purpose of preventing mixing with fuel gas and oxidizing gas.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, in said Prior art, even if the adhesives considered to be good in consideration of the construction material of adherend, etc. are chosen and it manufactures a fuel cell, it may become what has the low adhesive strength (bonding strength) of the adhesion part. When adhesive strength was low, since the gas-seal nature of the electrode might be spoiled, the problem that a fuel cell lacking in the reliability of the gas ceiling of an electrode was manufactured occurred.

[0005]This invention was made in view of such a problem, raises the bonding strength of the adhesives to solid polyelectrolyte membrane, and an object of this invention is to manufacture the fuel cell excellent in the reliability of a gas ceiling.

[0006]

[The means for solving a technical problem, and its operation and effect] In the manufacturing method of the fuel cell which the manufacturing method of the 1st fuel cell of this invention adheres to a frame the electrolyte layer which consists of solid polyelectrolyte membrane, and manufactures a fuel cell, Change the water content (molar fraction of  $H_2O$ ) of said solid polyelectrolyte membrane into four or less state, and let it be a gist to paste up said solid polyelectrolyte membrane and said frame using adhesives.

[0007]According to the manufacturing method of the fuel cell of the above-mentioned composition, after solid polyelectrolyte membrane changes water content (molar fraction of  $H_2O$ ) into four or less state, it is pasted up on a frame with adhesives. Although it is known as for solid polyelectrolyte membrane that water content will change with the humidity in the atmosphere, depending on relative humidity, the water content may increase rapidly. If the water content of solid polyelectrolyte membrane becomes large at the time of manufacture of a fuel cell, the functional group of solid polyelectrolyte membrane will be adsorbed in a lot of water molecules, for this reason it will become what has the low bonding strength by the adhesives to solid polyelectrolyte membrane. On the other hand, according to the manufacturing method of the fuel cell of the above-mentioned composition, since he is trying for water content (molar fraction of  $H_2O$ ) to be in four or less state, solid polyelectrolyte membrane is not adsorbed in a lot of water molecules to the functional group. For this reason, the bonding strength by the adhesives to solid polyelectrolyte membrane will become high.

[0008]Therefore, according to the manufacturing method of the 1st fuel cell of this invention, at the time of manufacture, also when humidity in the atmosphere is high, since it will become high enough, the bonding strength by adhesives can manufacture a fuel cell excellent in the reliability of solid polyelectrolyte membrane, a frame, and a gas ceiling of a between.

[0009]In a manufacturing method of a fuel cell which a manufacturing method of the 2nd fuel cell of this invention adheres to a frame an electrolyte layer which consists of solid polyelectrolyte membrane, and manufactures a fuel cell, An elastic modulus after hardening prepares adhesives which become below 10 [MPa], and makes it a gist to paste up said solid polyelectrolyte membrane and said frame using said adhesives.

[0010]According to the manufacturing method of the 2nd fuel cell of the above-mentioned composition, since solid polyelectrolyte membrane and a frame paste up with adhesives with which an elastic modulus after hardening becomes below 10 [MPa], a fuel cell which an adhesives layer between solid polyelectrolyte membrane and a frame tends to expand and contract can be manufactured. Also when solid polyelectrolyte membrane expands and contracts such a fuel cell with change of humidity in the atmosphere after hardening of adhesives, it becomes possible [ an adhesives layer ] to follow at the elasticity, and solid polyelectrolyte membrane hardens, and it does not explode, or an adhesives layer is not destroyed.

[0011]Therefore, according to the manufacturing method of the 2nd fuel cell of this invention, a fuel cell which was excellent in the reliability of a gas ceiling between a nature film of a solid polymer electrode and a frame under an operating environment that humidity is large can be manufactured.

[0012]In a manufacturing method of a fuel cell which a manufacturing method of the 3rd fuel cell of this this invention adheres to a frame an electrolyte layer which consists of solid polyelectrolyte membrane, and manufactures a fuel cell, Hardness (durometer A) after hardening prepares adhesives which become 90 or less, and makes it a gist to paste up said solid polyelectrolyte membrane and said frame using said adhesives.

[0013]According to the manufacturing method of a fuel cell of this composition, since solid polyelectrolyte membrane and a frame paste up with adhesives with which hardness (durometer A) after hardening becomes 90 or less, a fuel cell in a state where an adhesives layer between solid polyelectrolyte membrane and a frame is comparatively soft can be manufactured. Also when solid polyelectrolyte membrane expands and contracts such a fuel cell with change of humidity in the atmosphere, it becomes possible [ an adhesives layer ] to follow at the elasticity, and solid polyelectrolyte membrane hardens, and it does not explode, or an adhesives layer is not destroyed.

[0014]Therefore, according to the manufacturing method of the 3rd fuel cell of this invention, a fuel cell which was excellent in the reliability of a gas ceiling between a nature film of a solid polymer electrode and a frame under an operating environment that humidity is large as well as a manufacturing method of the 2nd fuel cell can be manufactured.

[0015]In a manufacturing method of the 1st fuel cell of the above, as for said adhesives, an elastic modulus after hardening shall become below 10 [MPa]. In a manufacturing method of

the 1st fuel cell of the above, as for said adhesives, 90 or less shall be the hardness (durometer A) after hardening.

[0016]Also when humidity in the atmosphere at the time of manufacture is high according to the manufacturing method of a fuel cell of these composition, A fuel cell which was excellent in the reliability of solid polyelectrolyte membrane, a frame, and a gas ceiling of a between, and was moreover excellent in the reliability of the gas ceiling under an operating environment that subsequent humidity is large can be manufactured.

[0017]In a manufacturing method of each fuel cell mentioned above, it is good also as said frame being a separator which pinches a gas diffusion electrode provided with said solid polyelectrolyte membrane.

[0018]In a fuel cell manufactured by a manufacturing method of a fuel cell of this composition, fuel gas and oxidizing gas which are supplied to a gas diffusion electrode provided in both sides of solid polyelectrolyte membrane are divided by solid polyelectrolyte membrane. If fuel gas and oxidizing gas are in an electrolyte membrane and an opposite hand, the seal of them is carried out with a separator, respectively. And in this fuel cell, the reliability of a gas ceiling between solid polyelectrolyte membrane and a separator is high. Therefore, a gas ceiling of a gas diffusion electrode can be made into a positive thing, without preparing members, such as an O ring, separately.

[0019]

[Embodiment of the Invention]In order to clarify further composition and an operation of this invention explained above, an embodiment of the invention is described based on an example below. The fuel cell 10 which adopts the manufacturing method of the fuel cell which is one suitable example of this invention, and is manufactured makes the single cell 20 the basic unit, and has the stack structure which laminated the single cell 20. Drawing 1 is an explanatory view which expresses the section of this single cell 20 typically. The single cell 20 which is a basic unit of the fuel cell 10 comprises the solid polyelectrolyte membrane (it is only hereafter called an electrolyte membrane) 21, the anode 22 and the cathode 23, and the separators 24 and 25.

[0020]The anode 22 and the cathode 23 are gas diffusion electrodes which constitute sandwich structure on both sides of the electrolyte membrane 21 from both sides. The separators 24 and 25 form the channel of fuel gas and oxidizing gas between the anode 22 and the cathode 23, sandwiching this sandwich structure from both sides further. Between the anode 22 and the separator 24, the fuel gas flow route 24P is formed, and the oxidizing gas passage 25P is formed between the cathode 23 and the separator 25.

[0021]Although the separators 24 and 25 form the channel only in one side in drawing 1, respectively, the rib is actually formed in the both sides, one side forms the fuel gas flow route 24P between the anodes 22, and other sides form the oxidizing gas passage 25P between the

cathodes 23 with which the adjoining single cell is provided. Thus, the separators 24 and 25 have played the role which separates the flow of fuel gas and oxidizing gas between the adjoining single cells while forming a gas passageway between gas diffusion electrodes. The rib is formed only in one side to which the separator of two sheets located in the both ends of stack structure touches a gas diffusion electrode, when laminating the single cell 20 and forming stack structure from the first.

[0022]Here, the electrolyte membrane 21 is an ion-exchange membrane of the proton conductivity formed with solid polymer material, for example, fluororesin, and shows good electrical conductivity according to a damp or wet condition. In this example, the Nafion film (made by Du Pont) was used. The alloy which consists of platinum as a catalyst or platinum, and other metal is applied to the surface of the electrolyte membrane 21. Produce the carbon powder which supported the alloy which consists of platinum or platinum, and other metal as a method of applying a catalyst, a suitable organic solvent is made to distribute the carbon powder which supported this catalyst, a proper quantity of electrolytic solutions are added and pasted, and the method of screen-stenciling on the electrolyte membrane 21 is taken.

[0023]The carbon powder which supported the platinum catalyst is produced by the following methods. First, mixing chloroplatinic acid solution and sodium subsulfite, obtaining the solution of a sulfurous acid platinum complex, and stirring this solution, hydrogen peroxide solution is dropped and the platinum particles of colloid are deposited in solution. Next, adding carbon black [for example, Vulcan XC-72 (trademark of U.S. CABOT) and DENKA black (trademark of DENKI KAGAKU KOGYO K.K.)] used as a carrier in this solution, it stirs and the platinum particles of colloid are made to adhere on the surface of carbon black.

[0024]And after separating the carbon black to which platinum particles adhered by suction filtration or pressure filtration out of solution and washing repeatedly by deionized water, it is made to dry thoroughly at a room temperature. Next, a grinder grinds the carbon black condensed at the process of this desiccation, in hydrogen reduction atmosphere, heat at 250 \*\* - 350 \*\* for about 2 hours, and platinum on carbon black is returned, and remaining chlorine is removed thoroughly and the carbon powder which supported the platinum catalyst is completed.

[0025]The carrying density (ratio of the weight of platinum on the carbon to the weight of carbon) of platinum to carbon black can be adjusted by changing the ratio of the quantity of chloroplatinic acid, and the quantity of carbon black, and can acquire the platinum catalyst of arbitrary carrying densities. As long as the manufacturing method of a platinum catalyst is a method by which not only the above-mentioned method but sufficient catalytic activity is acquired, it may be manufactured by other methods.

[0026]Although the above explanation described the case where platinum was used as a catalyst, In addition, the alloy catalyst which consists of an alloy with one kind or two kinds or



more of ingredients in platinum whose number is the 1st, the ruthenium whose number is the 2nd and nickel, cobalt, indium, iron, chromium, manganese, etc. can also be used.

[0027]Both the anode 22 and the cathode 23 are formed by the carbon crossing woven with the thread which consists of carbon fiber. In this example, although the anode 22 and the cathode 23 were formed by carbon crossing, the composition formed by the carbon paper or carbon felt which consists of carbon fiber is also preferred.

[0028]The above-mentioned electrolyte membrane 21, the anode 22, and the cathode 23 are unified by thermo compression bonding. That is, the electrolyte membrane 21 which applied the catalyst of platinum etc. is pinched with the anode 22 and the cathode 23, and these are stuck by pressure, heating at 120-130 \*\*. As a method of unifying the electrolyte membrane 21, the anode 22, and the cathode 23, the method [ it is based on thermo compression bonding, and also ] by adhesion may be used. When pinching the electrolyte membrane 21 with the anode 22 and the cathode 23, between each electrode and the electrolyte membranes 21 A proton conductivity solid polymer solution. If it joins using (for example, Aldrich Chemical and Nafion Solution), it will work as adhesives in the process which a proton conductivity solid polymer solution solidifies, and each electrode and the electrolyte membrane 21 will adhere.

[0029]The separators 24 and 25 are formed by the gas unpenetrated conductive member, for example, the substantia-compacta carbon which compressed carbon and it presupposed gas un-penetrating. The separators 24 and 25 form in the both sides two or more ribs arranged in parallel, and as mentioned already, the fuel gas flow route 24P is formed on the surface of the anode 22, and they form the oxidizing gas passage 25P on the surface of the cathode 23 of the adjoining single cell. Here, the rib formed in the surface of each separator is good also as making a predetermined angle -- it is not necessary to form both sides in parallel, and they intersect perpendicularly for every field. It does not need to be a parallel groove, and if supply of fuel gas or oxidizing gas is possible for the shape of a rib to a gas diffusion electrode, it is good.

[0030]Next, the terminal area of the separators 24 and 25 and the electrolyte membrane 21 is explained. Drawing 2 is a sectional view of the end of the single cell 20, and shows the composition of a terminal area. The connection between the electrolyte membrane 21 and the separators 24 and 25 is made using adhesives. That is, in the separators 24 and 25, after applying adhesives to the field corresponding to a terminal area with the electrolyte membrane 21, by assembling the single cell 20, as shown in drawing 2, the portion protruded from the gas diffusion electrode in the electrolyte membrane is covered, the adhesives layer 29 is formed, and a terminal area completes.

[0031]The single cell 20 of the above-mentioned composition by passing the oxidizing gas which contains oxygen in the fuel gas flow route 24P between the anode 22 and the separator 24 for the fuel gas containing hydrogen, respectively to the oxidizing gas passage 25P

between the cathode 23 and the separator 25, With the anode 22 and the cathode 23, electrochemical reaction shown in a following formula is performed, and chemical energy is directly changed into electrical energy.

[0032]

cathode reaction (oxygen pole):  $-- 2H^{+} + 2e^{-} + (1/2) O_2 \rightarrow H_2O$  anode reaction (fuel electrode):  $--$

$H_2 \rightarrow 2H^{+} + 2e^{-}$  [0033] In the above, the composition of the single cell 20 which is the basic structure of the fuel cell 10 was explained. When actually assembling as the fuel cell 10, Stack structure is constituted by carrying out the masonry layer of two or more the separator 24, the anode 22, electrolyte membranes 21, cathodes 23, and separators 25 in this order (this example 100 sets), and arranging the collecting electrode plate (not shown) formed in those both ends by substantia-compacta carbon, a copper plate, etc.

[0034] Although the situation of the assembly of the single cell 20 was already explained almost, based on drawing 3, it explains further. First, the pressure of 8000-12000 [KPa] is joined by the hot pressing acted and joined at the temperature of 120-130 [°C] by the state where it was considered as sandwich structure on both sides of the electrolyte membrane 21 with the anode 22 and the cathode 23 (Step S100).

[0035] Subsequently, processing which exposes the electrolyte membrane 21 to which the above-mentioned anode 22 and the cathode 23 were joined for 1 hour or more under the atmosphere of the temperature of 25 [°C] and the humidity (relative humidity: put relative humidity hereafter when only calling it humidity) of 50 [%] is performed (Step S110). Here, although humidity of the above-mentioned atmosphere was set to 50 [%], it is not necessary to be necessarily 50 [%], and it is changed to this and is good also as a predetermined value lower than 50 [%].

[0036] Then, the separators 24 and 25 are prepared and a connection agent is applied to the field corresponding to a terminal area with the electrolyte membrane 21 in the separators 24 and 25 (Step S120). The adhesives used here are the rubber denaturation adhesives which mixed an epoxy resin and denaturation silicon, and below 10 [MPa], the elastic modulus after hardening is below 5 [MPa] preferably, and has the characteristic that the hardness (durometer A) after hardening is 80 or less preferably 90 or less. 2 [%] addition of the resin beads of the diameter 50 for managing the thickness of adhesives [μm] is carried out at these adhesives.

[0037] Then, the single cell 20 is assembled by laminating the separators 24 and 25 to the electrolyte membrane 21 to which the anode 22 and the cathode 23 were joined (Step S130). As a result, as shown in drawing 2, the portion protruded from the anode 22 and the cathode 23 in the electrolyte membrane 21 will be covered, and the adhesives layer 29 will be formed, but after that, that assembled single cell 20 is allowed to stand for three days at a room temperature, and the adhesives layer 29 is stiffened (Step S140). In this way, the single cell 20

is completed.

[0038] Since the bonding strength examination was done in order to evaluate the bonding strength between the electrolyte membrane 21 and the separators 24 and 25 in the above-mentioned single cell 20, the bonding strength examination is explained below. Here, it preceded doing a bonding strength examination and the following was prepared as a specimen.

[0039] First, as an electrolyte membrane, Du Pont115 [ Nafion] (EW1100 [g/mol]) is prepared and the electrolyte membrane of the Nafion115 is exposed for 1 hour or more under the atmosphere which kept temperature at 25 [°C] and kept humidity at about 0 [%]. then, the humidity of the atmosphere -- from 0 up to 100 [%] -- 10[°] it changes into every [%] in order, and performs exposing an electrolyte membrane on the same conditions under the atmosphere of each humidity, respectively. In this way, several electrolyte membranes from which the water content  $\lambda$  differs are prepared as a specimen.

[0040] The relation of the relative humidity H of atmosphere and the water content  $\lambda$  of an electrolyte membrane which were prepared and which were exposed to the electrolyte membrane for every electrolyte membrane was investigated. The result was shown in drawing 4. In proportion to increase of the relative humidity H, the water content  $\lambda$  becomes large gradually so that clearly from drawing 4, but especially the relative humidity H goes abruptly up from the neighborhood which passed over 60 [%]. The molar fraction of  $H_2O$  expresses the value of the water content  $\lambda$  shown in drawing 4.

[0041] Then, a bonding strength examination is done using each electrolyte membrane from which the water content  $\lambda$  differs. The method of this bonding strength examination is as follows. Prepare the carbon plate which is the same raw material as the separators 24 and 25, and to the carbon plate. The same adhesives are applied with having used it for adhesion with the electrolyte membrane 21 and the separators 24 and 25 in the above-mentioned example (it was presupposed using the resin beads of 50 [ $\mu$ m] that adhesives layer thickness is also the same as that of an example), and the above-mentioned electrolyte membrane is joined to the adhesives surface. Then, an adhesive part is stiffened by allowing the zygote of the carbon plate and electrolyte membrane to stand for three days at a room temperature like the above-mentioned example. In this way, a peel adhesion examination is done what is called 180 degrees to the obtained zygote.

[0042] Drawing 5 is an explanatory view showing the method of a peel adhesion examination 180 degrees. This examination sags the electrolyte membrane E to an opposite direction 180 degrees, is done by applying the stress of hauling to an arrow X direction with the testing machine which is not illustrated, and measures stress (peel strength) in case the adhesives layer B is destroyed and the electrolyte membrane E exfoliates from carbon plate C so that it may illustrate.

[0043]This 180-degree peel adhesion examination was done for each [ the water content  $\lambda$  is different from ] electrolyte membrane of every, and the relation between the water content  $\lambda$  of an electrolyte membrane and peel strength was investigated. The result is shown in drawing 6. If peel strength will become large rapidly if the water content  $\lambda$  of an electrolyte membrane becomes almost smaller than the value 6 and the water content  $\lambda$  becomes four or less value so that clearly from drawing 6, more than 0.6 [kg/cm] will be the peel strength. Although a gas leak occurs and peel strength becomes what lacked in reliability by 0.3-below 0.4 [kg/cm], if it becomes the peel strength more than 0.6 [kg/cm], it will not generate but a gas leak will become what has high reliability.

[0044]That is, if the water content  $\lambda$  of an electrolyte membrane is four or less (weight ratio below 8 [%]) value, it turns out that the bonding strength to the carbon material of an electrolyte membrane will become sufficient. When this water content  $\lambda$  tests a size called four or less value by comparison to drawing 4, it turns out that it is realizable under the atmosphere of the relative humidity H below 50 [%].

[0045]On the other hand, since the electrolyte membrane 21 is exposed under the atmosphere of humidity lower than 50 [%] or 50 [%] in the above-mentioned example, if it checks to the above-mentioned test result, The water content  $\lambda$  of the electrolyte membrane 21 becomes four or less value, and the bonding strength between the electrolyte membrane 21 and the separators 24 and 25 in the fuel cell 10 will become sufficient.

[0046]As a result, the fuel cell 10 manufactured by the manufacturing method of the fuel cell of this example becomes the thing excellent in the reliability of the gas ceiling between the electrolyte membrane 21 and the separators 24 and 25. In particular, in this example, also in the case of the high humidity in which the humidity of the atmosphere at the time of manufacture exceeds 50 [%], it is rare to be influenced by the humidity in the atmosphere, and the fuel cell 10 excellent in the reliability of the gas ceiling between the electrolyte membrane 21 and the separators 24 and 25 can be manufactured.

[0047]In the above-mentioned example, as adhesives on which the electrolyte membrane 21 and the separators 24 and 25 are pasted up, The elastic modulus after hardening is below 5 [MPa] preferably below 10 [MPa], and 90 or less, although the hardness (durometer A) after hardening used adhesives with the characteristic which is 80 or less preferably, The elastic modulus and hardness (an elastic modulus and hardness show the elastic modulus and hardness after hardening hereafter) of these adhesives are explained below about what kind of influence is brought to bonding strength.

[0048]First, several adhesives with which elastic moduli differ are prepared by adjusting the compounding ratio of the epoxy resin and denaturation silicon which constitute adhesives. An elastic modulus will become small if the compounding ratio (denaturation silicon / epoxy resin) is enlarged. And the 180-degree peel adhesion examination mentioned above is done to the

zygote of the electrolyte membrane E and carbon plate C which were pasted up with each adhesives. In this way, the graph of drawing 7 showed the relation of the peel strength and the elastic modulus which were measured.

[0049]If peel strength will become large rapidly if the elastic modulus of adhesives becomes smaller than 20 [MPa] and an elastic modulus becomes below 10 [MPa] so that clearly from drawing 7, peel strength will become larger than 0.5 [kg/cm]. If an elastic modulus becomes below 5 [MPa], peel strength will serve as a value near the maximum, such as 0.7-0.8 [kg/cm]. As mentioned above, a value called more than 0.5 [kg/cm] in this peel strength is a value which does not generate a gas leak but improves the reliability of a gas ceiling.

[0050]On the other hand, it turns out that the bonding strength between the electrolyte membrane 21 and the separators 24 and 25 in the fuel cell 10 has an enough elastic modulus after hardening since the adhesives used in the above-mentioned example have the characteristic which is below 5 [MPa] preferably below 10 [MPa].

[0051]Since it examined also about the hardness of adhesives, it explains below. First, several adhesives with which hardness differs are prepared by adjusting the compounding ratio of the epoxy resin and denaturation silicon which constitute adhesives. Hardness will become small if the compounding ratio (denaturation silicon / epoxy resin) is enlarged. And the 180-degree peel adhesion examination mentioned above is done to the zygote of the electrolyte membrane E and carbon plate C which were pasted up with each adhesives. In this way, the graph of drawing 8 showed the relation of the peel strength and hardness which were measured.

[0052]If the hardness (durometer A) of adhesives becomes 90 or less so that clearly from drawing 8, peel strength will become large rapidly and will serve as a value more than 0.5 [kg/cm]. If the hardness (durometer A) of adhesives becomes 80 or less, peel strength will serve as a value near the maximum, such as 0.7-0.8 [kg/cm]. As mentioned above, a value called more than 0.5 [kg/cm] in this peel strength is a value which does not generate a gas leak but improves the reliability of a gas ceiling.

[0053]On the other hand, since the adhesives used in the above-mentioned example have the characteristic that the hardness (durometer A) after hardening is 80 or less preferably 90 or less, it turns out that the bonding strength between the electrolyte membrane 21 and the separators 24 and 25 in the fuel cell 10 is enough.

[0054]That is, since the fuel cell 10 by this example fills the both sides of the conditions about the elastic modulus of adhesives and the conditions about hardness which were mentioned above, the bonding strength between the electrolyte membrane 21 and the separators 24 and 25 will become sufficient. The reason is as follows although it was made sure by the examination that this mentioned above. I hear that it is in the state of being and contracting easy to expand after an adhesives layer's hardening to fulfill the conditions of the above-

mentioned elastic modulus or the conditions of hardness, and there is. For this reason, also when the stress of hauling is applied and solid polyelectrolyte membrane is lengthened, it is because it becomes possible [ an adhesives layer ] to follow at that extension, and solid polyelectrolyte membrane hardens, and it does not explode or an adhesives layer is not destroyed.

[0055]Therefore, according to this example, since the peel strength between the electrolyte membrane 21 and the separators 24 and 25 is high, the fuel cell which was excellent in the reliability of a gas ceiling under the operating environment that humidity is large can be manufactured. In the bottom of the time of manufacture since the fuel cell 10 excellent in the reliability of a gas ceiling can be especially manufactured in this example at the time of manufacture also when humid as mentioned above, and a subsequent operating environment, It can be said that the fuel cell 10 excellent in the reliability of a gas ceiling can be manufactured.

[0056]Although it had composition which fills the both sides of the conditions about the elastic modulus of adhesives, and the conditions about hardness with said example, the bonding strength between the electrolyte membrane 21 and the separators 24 and 25 is enough also as composition which fills either, and the reliability of a gas ceiling is high. It is also possible to have composition in which elastic-modulus \*\*\*\* of the above-mentioned adhesives manufactures a fuel cell only paying attention to hardness except for the process of adjusting the water content  $\lambda$  of the electrolyte membrane at the time of manufacture.

[0057]Although the rubber denaturation adhesives which mixed an epoxy resin and denaturation silicon as adhesives on which the electrolyte membrane 21 and the separators 24 and 25 are pasted up were used in said example, An elastic modulus shall have the characteristic that hardness (durometer A) is 80 or less preferably 90 or less, below in 10 [MPa] like [ it is good also as composition using the adhesives of other kinds to change to this, and ] the example which also mentioned the adhesives in this case above.

[0058]Although the example of this invention was described above, This invention is not limited to such an example at all, and the adhesives on which an electrolyte membrane and a frame are pasted up, for example, Things which can be carried out with the aspect which becomes various within limits which do not deviate from the gist of this invention, such as composition which shall not contain the resin beads for changing to the composition of the above-mentioned example and managing the thickness of adhesives, are natural.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

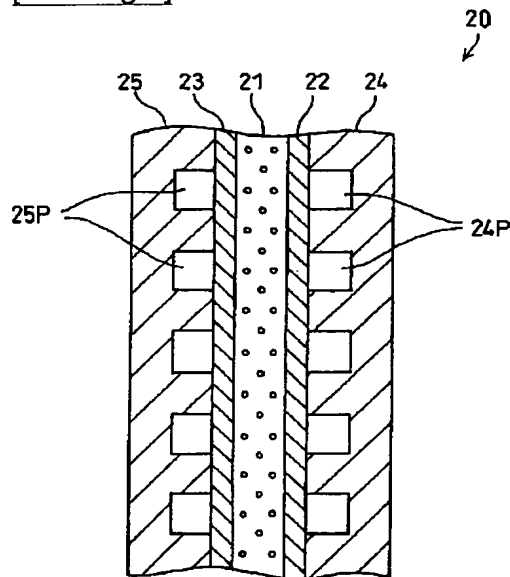
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

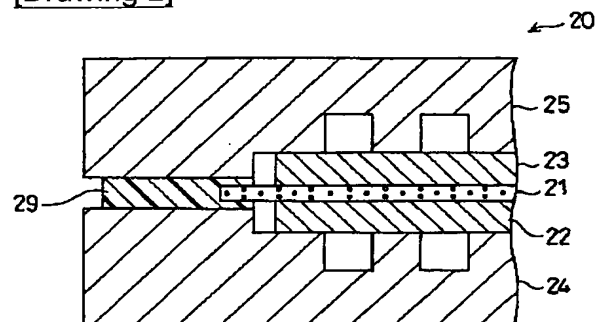
DRAWINGS

---

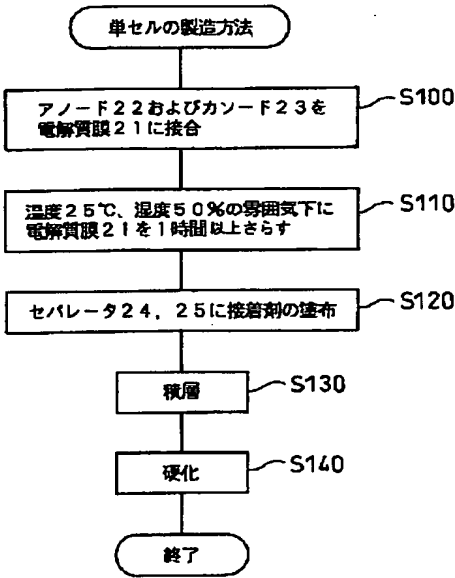
[Drawing 1]



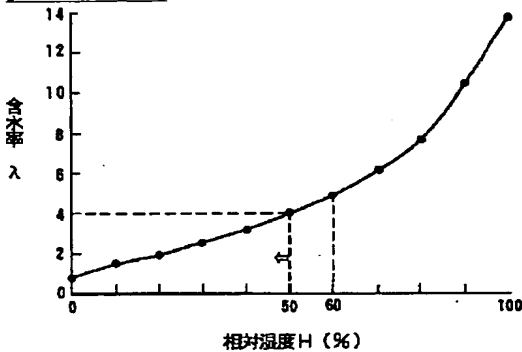
[Drawing 2]



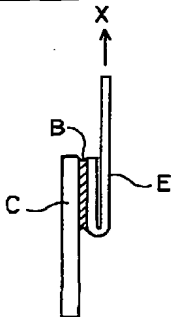
[Drawing 3]



[Drawing 4]

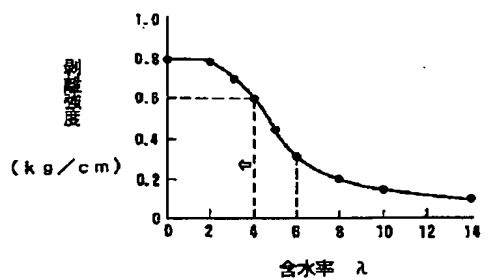


[Drawing 5]

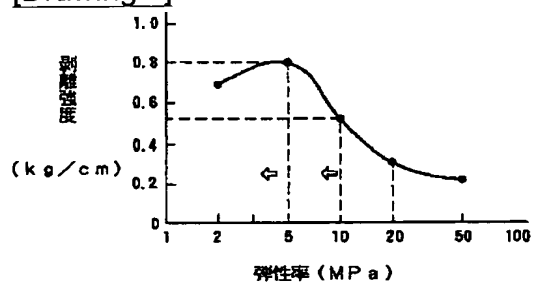


[Drawing 6]

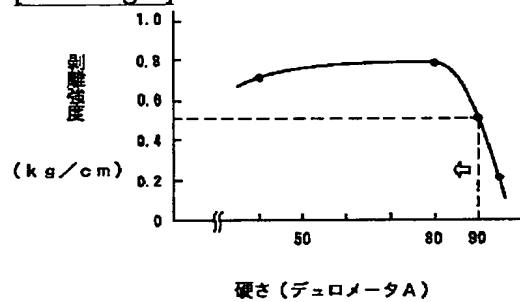




[Drawing 7]



[Drawing 8]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-154522

(43)公開日 平成11年(1999) 6月8日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 8/02

識別記号

8/10

F I

H 0 1 M 8/02

8/10

P

S

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平9-338121

(22)出願日

平成9年(1997)11月21日

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 水野 誠司

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

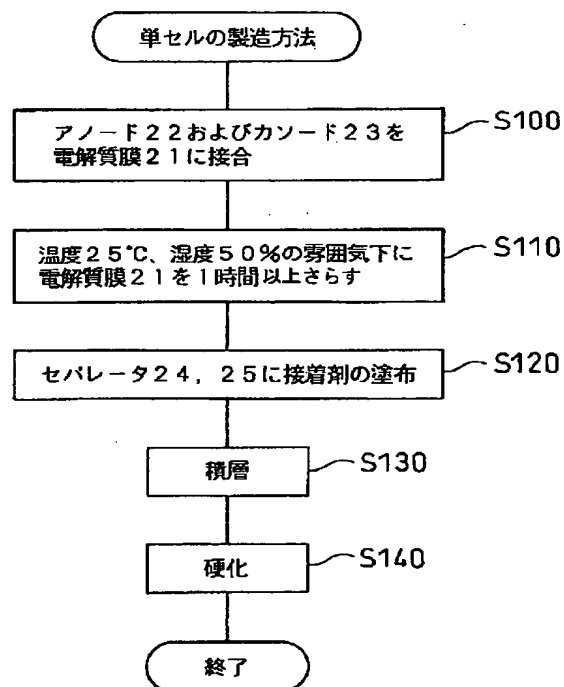
(74)代理人 弁理士 下出 隆史 (外2名)

(54)【発明の名称】 燃料電池の製造方法

(57)【要約】

【課題】 固体高分子電解質膜への接着剤の接着強さを高めて、ガスシーリングの信頼性に優れた燃料電池を製造する。

【解決手段】 電解質膜をアノードおよびカソードで挟んで接合した接合体を、25 [°C] の温度、50 [%] の湿度の雰囲気下に1時間以上さらす (S110)。続いて、セパレータを用意して、そのセパレータにおいて電解質膜との接続部に対応する領域に接続剤を塗布する (S120)。接着剤は、エポキシ樹脂と変性シリコンとを混合したゴム変性接着剤で、硬化後の弾性率が10 [MPa] 以下、硬さ (デュロメータA) が90以下である特性をもつものである。その後、電解質膜にセパレータを積層して硬化させる (S130, 140)。上記S110の工程により、電解質膜の含水率は値4以下となり、その電解質膜への接着剤による接着強さは高いものとなる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体高分子電解質膜からなる電解質層を  
 枠体に固着して燃料電池を製造する燃料電池の製造方法  
 において、

前記固体高分子電解質膜の含水率 ( $H_2O$  のモル分率)  
 を 4 以下の状態にし、

前記固体高分子電解質膜と前記枠体とを接着剤を用いて  
 接着することを特徴とする燃料電池の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の燃料電池の製造方法で  
 あって、

前記接着剤は、  
 硬化後の弾性率が 10 [MPa] 以下となるものである  
 燃料電池の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載の燃料電池の製  
 造方法であって、

前記接着剤は、  
 硬化後の硬さ (デュロメータ A) が 90 以下となるもの  
 である燃料電池の製造方法。

【請求項 4】 固体高分子電解質膜からなる電解質層を  
 枠体に固着して燃料電池を製造する燃料電池の製造方法  
 において、

硬化後の弾性率が 10 [MPa] 以下となる接着剤を用  
 意し、

前記固体高分子電解質膜と前記枠体とを前記接着剤を用  
 いて接着することを特徴とする燃料電池の製造方法。

【請求項 5】 固体高分子電解質膜からなる電解質層を  
 枠体に固着して燃料電池を製造する燃料電池の製造方法  
 において、

硬化後の硬さ (デュロメータ A) が 90 以下となる接着  
 剤を用意し、

前記固体高分子電解質膜と前記枠体とを前記接着剤を用  
 いて接着することを特徴とする燃料電池の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 5 のうちのいずれかに記  
 載の燃料電池の製造方法であって、

前記枠体が、  
 前記固体高分子電解質膜と共に設けられたガス拡散電極  
 を挟持するセパレータである、燃料電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固体高分子電解質  
 膜からなる電解質層をセパレータ等の枠体に固着して燃  
 料電池を製造する燃料電池の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 燃料電池は、燃料の有するエネルギーを直  
 接に電気エネルギーに変換する装置として知られている。  
 燃料電池の一般的な形態は、電解質層を挟んで一対の電  
 極を配置し、一方の電極 (アノード) に水素を含む燃料  
 ガスを、他方の電極 (カソード) には酸素を含む酸化ガ  
 スを供給するものである。こうした構成の燃料電池で  
 は、両極で起こる電気化学反応によって起電力を得る。

このような燃料電池では、各電極に供給される燃料ガス  
 と酸化ガスとが混合した場合、発電効率が低下する問題  
 が発生した。したがって、燃料電池では、燃料ガスと酸  
 化ガスとの混合を防ぐことが必要である。

【0003】 固体高分子型燃料電池は、電解質層として  
 固体高分子電解質膜を備える燃料電池である。この固体  
 高分子型燃料電池は、単セルを基本単位としており、通  
 常はこの単セルを積層したスタック構造をとる。単セル  
 では、固体高分子電解質膜 (以下、単に電解質膜と呼ん  
 だときも固体高分子電解質膜をさす) を 2 枚のガス拡散  
 電極が挟持してサンドイッチ構造を形成し、このサンド  
 イッチ構造をガス不透過なセパレータがさらに挟持して  
 いる。電解質膜は、供給される燃料ガスと酸化ガスとを  
 隔てる役割も果たしており、セパレータは隣接する単セ  
 ル間でガスが混合するのを防ぐ。従って、固体高分子型  
 燃料電池では、燃料ガスと酸化ガスとの混合を防ぐこと  
 を目的として、各単セルの周辺部で、電解質膜とセパレ  
 ータとの間を接着剤にて接合することにより、電極のガ  
 スシール性を確保していた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記従  
 来の技術では、被着体の材質等を考慮して良好と思われ  
 る接着剤を選択して燃料電池の製造を行なっても、その  
 接着部分の接着強度 (接着強さ) が低いものとなってし  
 まうことがある。接着強度が低いと、電極のガスシール  
 性が損なわれることがあることから、電極のガスシーリ  
 ングの信頼性に乏しい燃料電池が製造されるといった問  
 題が発生した。

【0005】 本発明は、こうした問題に鑑みてなされた  
 もので、固体高分子電解質膜への接着剤の接着強さを高  
 めて、ガスシーリングの信頼性に優れた燃料電池を製造  
 することを目的としている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】 本  
 発明の第 1 の燃料電池の製造方法は、固体高分子電解質  
 膜からなる電解質層を枠体に固着して燃料電池を製造す  
 る燃料電池の製造方法において、前記固体高分子電解質  
 膜の含水率 ( $H_2O$  のモル分率) を 4 以下の状態にし、  
 前記固体高分子電解質膜と前記枠体とを接着剤を用いて  
 接着することを要旨とする。

【0007】 上記構成の燃料電池の製造方法によれば、  
 固体高分子電解質膜は、含水率 ( $H_2O$  のモル分率) を  
 4 以下の状態とした上で、接着剤により枠体に接着され  
 る。固体高分子電解質膜は、大気中の湿度により含水率  
 が変化することが知られているが、相対湿度によっては  
 その含水率が急増することがある。燃料電池の製造時  
 に、固体高分子電解質膜の含水率が大きくなると、固体  
 高分子電解質膜の官能基には多量の水分子が吸着され  
 ることとなり、このために、固体高分子電解質膜への接  
 着剤による接着強さが低いものとなる。これに対して、上

記構成の燃料電池の製造方法によれば、固体高分子電解質膜は、含水率（ $H_2O$  のモル分率）が 4 以下の状態となるようにしていることから、その官能基に多量の水分子が吸着されることはない。このため、固体高分子電解質膜への接着剤による接着強さは高いものとなる。

【0008】したがって、この発明の第 1 の燃料電池の製造方法によれば、製造時に大気中の湿度が高い場合にも、接着剤による接着強さは十分に高いものとなることから、固体高分子電解質膜と枠体と間のガスシーリングの信頼性に優れた燃料電池を製造することができる。

【0009】この発明の第 2 の燃料電池の製造方法は、固体高分子電解質膜からなる電解質層を枠体に固着して燃料電池を製造する燃料電池の製造方法において、硬化後の弾性率が 10 [MPa] 以下となる接着剤を用意し、前記固体高分子電解質膜と前記枠体とを前記接着剤を用いて接着することを要旨とする。

【0010】上記構成の第 2 の燃料電池の製造方法によれば、硬化後の弾性率が 10 [MPa] 以下となる接着剤により固体高分子電解質膜と枠体とが接着されることから、固体高分子電解質膜と枠体との間の接着剤層が伸縮し易い燃料電池を製造することができる。こうした燃料電池は、接着剤の硬化後の大気中の湿度の変化に伴って固体高分子電解質膜が伸縮した場合にも、その伸縮に接着剤層は追従することが可能となり、固体高分子電解質膜が硬化し破裂したり、あるいは接着剤層が破壊されることがない。

【0011】したがって、この発明の第 2 の燃料電池の製造方法によれば、湿度変化が大きいといった使用環境下においても固体高分子電極質膜と枠体との間のガスシーリングの信頼性に優れた燃料電池を製造することができる。

【0012】この本発明の第 3 の燃料電池の製造方法は、固体高分子電解質膜からなる電解質層を枠体に固着して燃料電池を製造する燃料電池の製造方法において、硬化後の硬さ（デュロメータ A）が 90 以下となる接着剤を用意し、前記固体高分子電解質膜と前記枠体とを前記接着剤を用いて接着することを要旨とする。

【0013】この構成の燃料電池の製造方法によれば、硬化後の硬さ（デュロメータ A）が 90 以下となる接着剤により固体高分子電解質膜と枠体とが接着されることから、固体高分子電解質膜と枠体との間の接着剤層が比較的柔らかい状態にある燃料電池を製造することができる。こうした燃料電池は、大気中の湿度の変化に伴って固体高分子電解質膜が伸縮した場合にも、その伸縮に接着剤層は追従することが可能となり、固体高分子電解質膜が硬化し破裂したり、あるいは接着剤層が破壊されることがない。

【0014】したがって、この発明の第 3 の燃料電池の製造方法によれば、第 2 の燃料電池の製造方法と同様に、湿度変化が大きいといった使用環境下においても固

体高分子電極質膜と枠体との間のガスシーリングの信頼性に優れた燃料電池を製造することができる。

【0015】なお、上記第 1 の燃料電池の製造方法において、前記接着剤は、硬化後の弾性率が 10 [MPa] 以下となるものとすることができる。また、上記第 1 の燃料電池の製造方法において、前記接着剤は、硬化後の硬さ（デュロメータ A）が 90 以下となるものとすることもできる。

【0016】これら構成の燃料電池の製造方法によれば、製造時における大気中の湿度が高い場合にも、固体高分子電解質膜と枠体と間のガスシーリングの信頼性に優れ、しかも、その後の湿度変化が大きいといった使用環境下においても、そのガスシーリングの信頼性に優れた燃料電池を製造することができる。

【0017】上述した各燃料電池の製造方法において、前記枠体が、前記固体高分子電解質膜と共に設けられたガス拡散電極を挟持するセパレータであることとしてもよい。

【0018】この構成の燃料電池の製造方法により製造される燃料電池では、固体高分子電解質膜の両面に設けられたガス拡散電極に供給される燃料ガスおよび酸化ガスは、固体高分子電解質膜によって分かれたれている。さらに、燃料ガスおよび酸化ガスは、電解質膜と反対側にあってはそれぞれセパレータによってシールされている。しかも、この燃料電池では、固体高分子電解質膜とセパレータとの間のガスシーリングの信頼性は高い。したがって、リングなどの部材を別途用意することなく、ガス拡散電極のガスシーリングを確実なものとすることができる。

【0019】

【発明の実施の形態】以上説明した本発明の構成・作用を一層明らかにするために、以下本発明の実施の形態を実施例に基づき説明する。本発明の好適な一実施例である燃料電池の製造方法を採用して製造される燃料電池 10 は、単セル 20 を基本単位としており、単セル 20 を積層したスタック構造を有している。図 1 は、この単セル 20 の断面を模式的に表わす説明図である。燃料電池 10 の基本単位である単セル 20 は、固体高分子電解質膜（以下、単に電解質膜と呼ぶ）21 と、アノード 22 およびカソード 23 と、セパレータ 24、25 とから構成されている。

【0020】アノード 22 およびカソード 23 は、電解質膜 21 を両側から挟んでサンドイッチ構造を成すガス拡散電極である。セパレータ 24 および 25 は、このサンドイッチ構造をさらに両側から挟みつつ、アノード 22 およびカソード 23 との間に、燃料ガスおよび酸化ガスの流路を形成する。アノード 22 とセパレータ 24 との間には燃料ガス流路 24P が形成されており、カソード 23 とセパレータ 25 との間には酸化ガス流路 25P が形成されている。

【0021】セパレータ24、25は、図1ではそれぞれ片面にのみ流路を形成しているが、実際にはその両面にリブが形成されており、片面はアノード22との間で燃料ガス流路24Pを形成し、他面は隣接する単セルが備えるカソード23との間で酸化ガス流路25Pを形成する。このように、セパレータ24、25は、ガス拡散電極との間でガス流路を形成するとともに、隣接する単セル間で燃料ガスと酸化ガスの流れを分離する役割を果たしている。もとより、単セル20を積層してスタック構造を形成する際、スタック構造の両端に位置する2枚のセパレータは、ガス拡散電極と接する片面にだけリブが形成されている。

【0022】ここで、電解質膜21は、固体高分子材料、例えばフッ素系樹脂により形成されたプロトン伝導性のイオン交換膜であり、湿潤状態で良好な電気伝導性を示す。本実施例では、ナフイオン膜（デュボン社製）を使用した。電解質膜21の表面には、触媒としての白金または白金と他の金属からなる合金が塗布されている。触媒を塗布する方法としては、白金または白金と他の金属からなる合金を担持したカーボン粉を作製し、この触媒を担持したカーボン粉を適量有機溶剤に分散させ、電解質溶液を適量添加してペースト化し、電解質膜21上にスクリーン印刷するという方法をとる。

【0023】白金触媒を担持したカーボン粉は次のような方法で作製されている。まず、塩化白金酸水溶液とチオ硫酸ナトリウムとを混合して、亜硫酸白金錯体の水溶液を得、この水溶液を攪拌しながら、過酸化水素水を滴下して、水溶液中にコロイド状の白金粒子を析出させる。次にこの水溶液に担体となるカーボンブラック（例えばVulcan XC-72（米国のCABOT社の商標）やデンカブラック（電気化学工業株式会社の商標））を添加しながら、攪拌し、カーボンブラックの表面にコロイド状の白金粒子を付着させる。

【0024】そして吸引ろ過または加圧ろ過により白金粒子が付着したカーボンブラックを水溶液中から分離し、脱イオン水で繰り返し洗浄した後、室温で完全に乾燥させる。次に、この乾燥の工程で凝集したカーボンブラックを粉砕機で粉砕し、水素還元雰囲気中で、250℃～350℃で2時間程度加熱して、カーボンブラック上の白金を還元すると共に、残留していた塩素を完全に除去して、白金触媒を担持したカーボン粉を完成する。

【0025】カーボンブラックへの白金の担持密度（カーボンの重量に対するカーボン上の白金の重量の比率）は、塩化白金酸の量とカーボンブラックの量との比率を変えることにより調節することができ、任意の担持密度の白金触媒を得ることができる。なお、白金触媒の製造方法は、前述の方法に限らず、十分な触媒活性が得られる方法であれば、他の方法により製造したものであってもよい。

【0026】以上の説明では、白金を触媒として用いる

場合について述べたが、この他にも、第1成分である白金と、第2成分であるルテニウム、ニッケル、コバルト、インジウム、鉄、クロム、マンガン等のうちの1種類あるいは2種類以上の成分との合金からなる合金触媒を使用することもできる。

【0027】アノード22およびカソード23は、共に炭素繊維からなる糸で織成したカーボクロスにより形成されている。なお、本実施例では、アノード22およびカソード23をカーボクロスにより形成したが、炭素繊維からなるカーボンペーパーまたはカーボンフェルトにより形成する構成も好適である。

【0028】上記電解質膜21とアノード22およびカソード23とは、熱圧着により一体化される。すなわち、白金などの触媒を塗布した電解質膜21をアノード22およびカソード23で挟持し、120～130℃に加熱しながらこれらを圧着する。電解質膜21とアノード22およびカソード23とを一体化する方法としては、熱圧着による他に、接着による方法を用いてもよい。アノード22およびカソード23で電解質膜21を挟持する際、各電極と電解質膜21との間をプロトン導電性固体高分子溶液（例えば、Aldrich Chemical社、Nafion Solution）を用いて接合すれば、プロトン導電性固体高分子溶液が固化する過程で接着剤として働き、各電極と電解質膜21とが固着される。

【0029】セパレータ24、25は、ガス不透過の導電性部材、例えば、カーボンを圧縮してガス不透過とした緻密質カーボンにより形成されている。セパレータ24、25はその両面に、平行に配置された複数のリブを形成しており、既述したように、アノード22の表面とで燃料ガス流路24Pを形成し、隣接する単セルのカソード23の表面とで酸化ガス流路25Pを形成する。ここで、各セパレータの表面に形成されたリブは、両面ともに平行に形成する必要はなく、面毎に直交するなど所定の角度をなすこととしてもよい。また、リブの形状は平行な溝状である必要はなく、ガス拡散電極に対して燃料ガスまたは酸化ガスを供給可能であればよい。

【0030】次に、セパレータ24、25と、電解質膜21との接続部について説明する。図2は、単セル20の端部の断面図であり、接続部の構成を示す。電解質膜21と、セパレータ24および25との間の接続は、接着剤を用いてなされる。即ち、セパレータ24、25において、電解質膜21との接続部に対応する領域に接着剤を塗布したうえで、単セル20を組み立てることにより、図2に示すように電解質膜においてガス拡散電極からはみ出した部分を覆って接着剤層29が形成され、接続部が完成する。

【0031】上記構成の単セル20は、水素を含む燃料ガスをアノード22とセパレータ24との間の燃料ガス流路24Pに、酸素を含む酸化ガスをカソード23とセ

パレータ25との間の酸化ガス流路25Pにそれぞれ流すことにより、アノード22とカソード23とで、次式に示す電気化学反応が行なわれ、化学エネルギーが直接電気エネルギーに変換される。

【0032】

カソード反応（酸素極）： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

アノード反応（燃料極）： $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

【0033】以上、燃料電池10の基本構造である単セル20の構成について説明した。実際に燃料電池10として組み立てるときには、セパレータ24、アノード22、電解質膜21、カソード23、セパレータ25をこの順序で複数組積層し（本実施例では100組）、その両端に緻密質カーボンや銅板などにより形成される集電板（図示せず）を配置することによって、スタック構造を構成する。

【0034】単セル20の組立の様子について、既に大方説明したが、さらに図3に基づき説明する。まず、電解質膜21をアノード22およびカソード23で挟んでサンドイッチ構造とした状態で、120～130℃の温度で、8000～12000[KPa]の圧力を作用して接合するホットプレス法により接合する（ステップS100）。

【0035】次いで、25℃の温度、50％の湿度（相対湿度：以下、単に湿度というときは相対湿度をさす）の雰囲気下に、上記アノード22およびカソード23が接合された電解質膜21を、1時間以上さらす処理を行なう（ステップS110）。なお、ここでは上記雰囲気の湿度は50％としたが、必ずしも50

％である必要はなく、これに替えて、50％より低い所定の値としてもよい。

【0036】続いて、セパレータ24、25を用意して、そのセパレータ24、25において、電解質膜21との接続部に対応する領域に接続剤を塗布する（ステップS120）。ここで用いる接着剤は、エポキシ樹脂と変性シリコンとを混合したゴム変性接着剤で、硬化後の弾性率が10[MPa]以下、好ましくは5[MPa]以下であり、硬化後の硬さ（デュロメータA）が90以下、好ましくは80以下である特性をもつものである。さらに、この接着剤には、接着剤の厚さを管理するための直径50[μm]の樹脂ビーズが2％添加されている。

【0037】その後、アノード22およびカソード23が接合された電解質膜21にセパレータ24、25を積層することにより単セル20を組み立てる（ステップS130）。この結果、図2に示すように電解質膜21においてアノード22およびカソード23からはみ出した部分を覆って接着剤層29が形成されることになるが、その後、その組み立てた単セル20を室温で3日間放置して、接着剤層29を硬化させる（ステップS14

0）。こうして、単セル20が完成する。

【0038】上記単セル20において電解質膜21とセパレータ24、25との間の接着強さを評価するために接着強さ試験を行なったので、その接着強さ試験について、次に説明する。ここでは、接着強さ試験を行なうに先立ち、試験片として次のようなものを準備した。

【0039】まず、電解質膜として、デュポン社製のNafion115(EW1100[g/mol])を用意し、温度を25℃、湿度を約0％に保った雰囲気下にそのNafion115の電解質膜を1時間以上さらす。続いて、その雰囲気の湿度を0から100％まで、10％毎に順に変えていき、各湿度の雰囲気下に、同様の条件で電解質膜をそれぞれさらすことを行なう。こうして、含水率λの異なる複数の電解質膜を試験片として準備する。

【0040】なお、準備した各電解質膜毎に、その電解質膜にさらした雰囲気の相対湿度Hと電解質膜の含水率λとの関係を調べた。その結果を図4に示した。図4から明らかなように、相対湿度Hの増大に比例して、含水率λは徐々に大きくなるが、特に相対湿度Hが60％を過ぎた辺りから急上昇する。なお、図4に示した含水率λの値はH<sub>2</sub>Oのモル分率により表わしている。

【0041】その後、含水率λの異なる各電解質膜を用いて接着強さ試験を行なう。この接着強さ試験の方法は次のようなものである。セパレータ24、25と同じ素材であるカーボン板を用意し、そのカーボン板に、上記実施例で電解質膜21とセパレータ24、25との接着に使用したと同じ接着剤を塗布し（50[μm]の樹脂ビーズを用いて接着剤層の厚さも実施例と同一とした）、その接着剤表面に上記電解質膜を接合する。その後、そのカーボン板と電解質膜との接合体を、上記実施例と同様に室温で3日間放置することにより、接着剤部分を硬化させる。こうして得られた接合体に対して、いわゆる180度剥離接着強さ試験を行なう。

【0042】図5は、180度剥離接着強さ試験の方法を示す説明図である。図示するように、この試験は、電解質膜Eを180度逆方向にたわませて、図示しない試験機により矢印X方向に引っ張りの応力をかけることにより行なうもので、接着剤層Bが破壊されてカーボン板Cから電解質膜Eが剥離されるときに応力（剥離強度）を測定する。

【0043】この180度剥離接着強さ試験を、含水率λの相違する各電解質膜毎に行ない、電解質膜の含水率λと剥離強度との関係を調べた。その結果を図6に示す。図6から明らかなように、電解質膜の含水率λがほぼ値6より小さくなると、剥離強度は急激に大きくなり、含水率λが値4以下となると、剥離強度は0.6[kg/cm]以上となる。剥離強度が、0.3～0.4[kg/cm]以下では、ガスリークが発生し、信頼

性に欠けたものとなるが、 $0.6 \text{ [kg/cm]}$  以上の剥離強度となると、ガスリークは発生せず、信頼性の高いものとなる。

【0044】即ち、電解質膜の含水率 $\lambda$ が値4以下（重量比で8 [%] 以下）であるなら、電解質膜のカーボン材料への接着強さは十分なものとなる。この含水率 $\lambda$ が値4以下といった大きさは、図4に照らし合わせると、50 [%] 以下の相対湿度Hの雰囲気下で実現できることがわかる。

【0045】これに対して上記実施例では、50 [%]、もしくは50 [%] より低い湿度の雰囲気下に電解質膜21をさらしていることから、上記試験結果に照らし合わせてみると、電解質膜21の含水率 $\lambda$ は値4以下となり、燃料電池10における電解質膜21とセパレータ24、25との間の接着強さは十分なものとなる。

【0046】この結果、この実施例の燃料電池の製造方法により製造される燃料電池10は、電解質膜21とセパレータ24、25との間のガスシーリングの信頼性に優れたものとなる。特に、この実施例では、製造時の大気の湿度が50 [%] を越える高湿度の場合にも、大気中の湿度の影響を受けることが少なく、電解質膜21とセパレータ24、25との間のガスシーリングの信頼性に優れた燃料電池10を製造することができる。

【0047】また、上記実施例では、電解質膜21とセパレータ24、25とを接着する接着剤として、硬化後の弾性率が10 [MPa] 以下、好ましくは5 [MPa] 以下であり、かつ、硬化後の硬さ（デュロメータA）が90以下、好ましくは80以下である特性をもつ接着剤を用いていたが、この接着剤の弾性率および硬さ（以下、弾性率および硬さは、硬化後の弾性率および硬さを示す）は、接着強さにどのような影響をもたらすかについて、次に説明する。

【0048】まず、接着剤を構成するエポキシ樹脂と変性シリコンとの配合比を調整することによって、弾性率の異なる複数の接着剤を用意する。なお、その配合比（変性シリコン／エポキシ樹脂）を大きくしていくと、弾性率は小さくなる。そしてそれぞれの接着剤により接着した電解質膜Eとカーボン板Cとの接合体に対して、前述した180度剥離接着強さ試験を行なう。こうして測定した剥離強度と弾性率との関係を示したのが、図7のグラフである。

【0049】図7から明らかなように、接着剤の弾性率が20 [MPa] より小さくなると、剥離強度は急激に大きくなり、弾性率が10 [MPa] 以下となると、剥離強度は $0.5 \text{ [kg/cm]}$  より大きくなる。さらに、弾性率が5 [MPa] 以下となると、剥離強度は $0.7 \sim 0.8 \text{ [kg/cm]}$  といった最大に近い値となる。前述したように、この剥離強度が $0.5 \text{ [kg/cm]}$  以上といった値は、ガスリークは発生せず、ガス

シーリングの信頼性を高める値である。

【0050】これに対して、上記実施例で用いられる接着剤は、硬化後の弾性率が10 [MPa] 以下、好ましくは5 [MPa] 以下である特性をもつものであることから、燃料電池10における電解質膜21とセパレータ24、25との間の接着強さは、十分なものであることがわかる。

【0051】また、接着剤の硬さについても試験を行なったので、次に説明する。まず、接着剤を構成するエポキシ樹脂と変性シリコンとの配合比を調整することによって、硬さの異なる複数の接着剤を用意する。なお、その配合比（変性シリコン／エポキシ樹脂）を大きくしていくと、硬さは小さくなる。そしてそれぞれの接着剤により接着した電解質膜Eとカーボン板Cとの接合体に対して、前述した180度剥離接着強さ試験を行なう。こうして測定した剥離強度と硬さとの関係を示したのが、図8のグラフである。

【0052】図8から明らかなように、接着剤の硬さ（デュロメータA）が90以下となると、剥離強度は急激に大きくなり、 $0.5 \text{ [kg/cm]}$  以上の値となる。さらに、接着剤の硬さ（デュロメータA）が80以下となると、剥離強度は $0.7 \sim 0.8 \text{ [kg/cm]}$  といった最大に近い値となる。前述したように、この剥離強度が $0.5 \text{ [kg/cm]}$  以上といった値は、ガスリークは発生せず、ガスシーリングの信頼性を高める値である。

【0053】これに対して、上記実施例で用いられる接着剤は、硬化後の硬さ（デュロメータA）が90以下、好ましくは80以下である特性をもつものであることから、燃料電池10における電解質膜21とセパレータ24、25との間の接着強さは、十分なものであることがわかる。

【0054】即ち、この実施例による燃料電池10は、上述した接着剤の弾性率についての条件と硬さについての条件との双方を満たすことから、電解質膜21とセパレータ24、25との間の接着強さは十分なものとなる。このことは、前述したように試験により確かめられたが、その理由は次のようなものである。上記弾性率の条件あるいは硬さの条件を満たすということは、接着剤層が硬化後においても伸縮し易い状態にあるということである。このため、引っ張りの応力が加えられて固体高分子電解質膜が伸ばされた場合にも、その伸張に接着剤層は追従することが可能となり、固体高分子電解質膜が硬化し破裂したり、あるいは接着剤層が破壊されることがないためである。

【0055】したがって、この実施例によれば、電解質膜21とセパレータ24、25との間の剥離強度が高いことから、湿度変化が大きいといった使用環境下においてもガスシーリングの信頼性に優れた燃料電池を製造することができる。特に、この実施例では、前述したよう

に製造時に湿度が高い場合にも、ガスシーリングの信頼性に優れた燃料電池 10 を製造することができることから、製造時およびその後の使用環境下において、ガスシーリングの信頼性に優れた燃料電池 10 を製造することができるといえる。

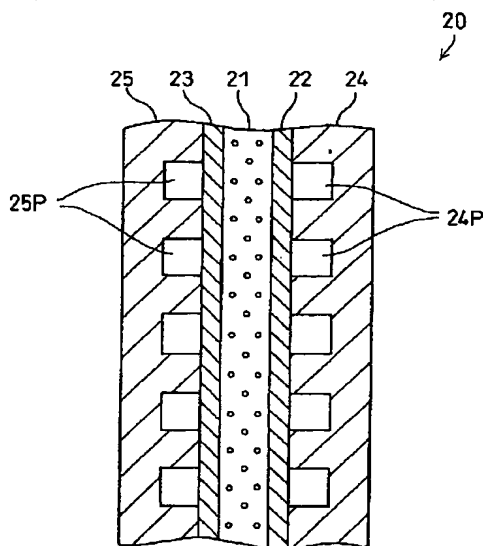
【0056】なお、前記実施例では、接着剤の弾性率についての条件と硬さについての条件との双方を満たす構成としたが、いずれか一方を満たす構成としても、電解質膜 21 とセパレータ 24、25 との間の接着強さは十分なもので、ガスシーリングの信頼性が高い。また、製造時における電解質膜の含水率  $\lambda$  を調整する工程を除いて、上記接着剤の弾性率あるいは硬さだけを着目して、燃料電池を製造する構成とすることも可能である。

【0057】また、前記実施例では、電解質膜 21 とセパレータ 24、25 とを接着する接着剤として、エポキシ樹脂と変性シリコンとを混合したゴム変性接着剤を用いていたが、これに替えて、他の種類の接着剤を用いた構成としてもよく、この場合の接着剤も、前述した実施例と同様に、弾性率が 10 [MPa] 以下に、硬さ（デュロメータ A）が 90 以下、好ましくは 80 以下である特性をもつものとする。

【0058】以上本発明の実施例について説明したが、本発明はこうした実施例に何等限定されるものではなく、例えば、電解質膜と枠体とを接着する接着剤を、上記実施例の構成に替えて、接着剤の厚さを管理するための樹脂ビーズを含まないものとした構成等、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々なる様態で実施し得ることは勿論である。

\*

【図 1】



## \* 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の好適な一実施例である燃料電池 10 を構成する単セル 20 の構造を模式的に表わす断面図である。

【図 2】単セル 20 でガスシールを実現する接続部の構成を示す断面図である。

【図 3】単セルの製造方法を示すフローチャートである。

【図 4】電解質膜にさらした雰囲気相の相対湿度  $H$  と電解質膜の含水率  $\lambda$  との関係を示すグラフである。

【図 5】180 度剥離接着強さ試験の方法を示す説明図である。

【図 6】電解質膜の含水率  $\lambda$  と剥離強度との関係を示すグラフである。

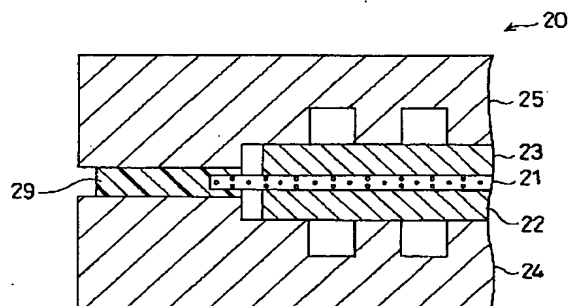
【図 7】接着剤の弾性率と剥離強度との関係を示すグラフである。

【図 8】接着剤の硬さと剥離強度との関係を示すグラフである。

## 【符号の説明】

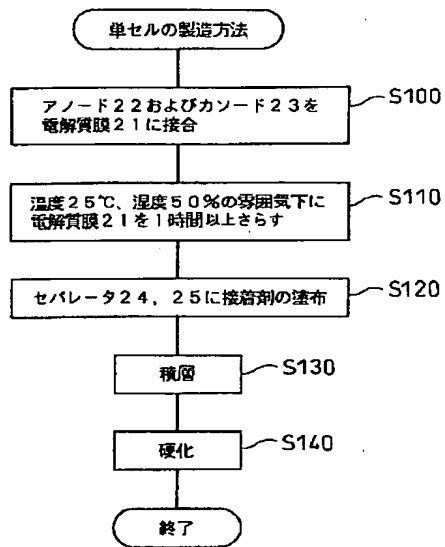
- 10…燃料電池
- 20…単セル
- 21…電解質膜
- 22…アノード
- 23…カソード
- 24、25…セパレータ
- 24P…燃料ガス流路
- 25P…酸化ガス流路
- 29…接着剤層

【図 2】

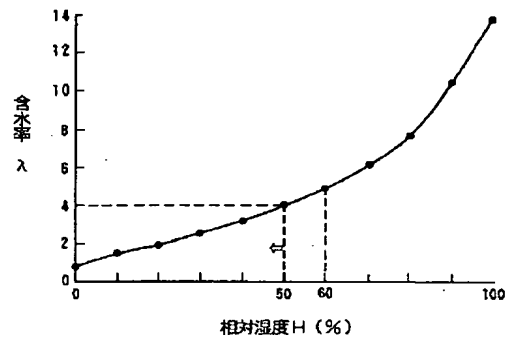




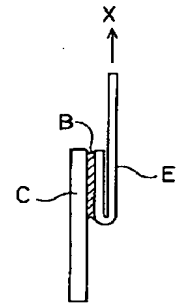
【図3】



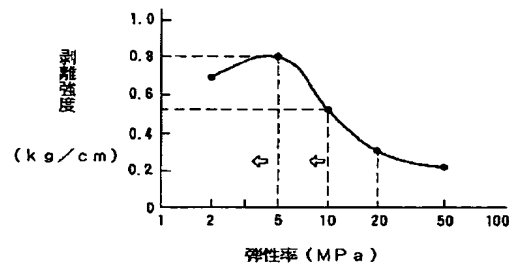
【図4】



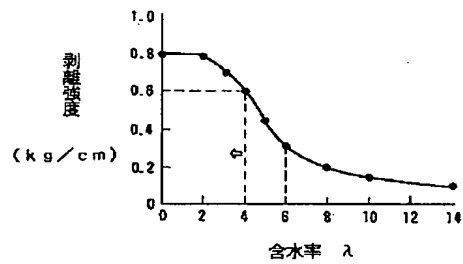
【図5】



【図7】



【図6】



【図8】

